

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069922

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 08-224883

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.08.1996

(72)Inventor : KOSHIBA NOBUHARU
ASAKA EMI
CHIKAYAMA KOICHI
SANO YOKO

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve required excessive charge and discharge resistance characteristics by rendering an electric capacity of a negative electrode less than an electric capacity in a chargeable and dischargeable area of a positive electrode.

SOLUTION: A spinel type lithium titanium oxide has its stable characteristics in a wide range of a potential area, therefore, an electric capacity of the negative electrode is less than that in a reversible area of the positive electrode. Thus, the positive electrode potential is not greatly changed even at a discharge end of a battery, is stayed in the reversible area, and is constantly maintained without causing crystal destruction. On the other hand, the negative electrode potential is close to the positive electrode potential, however, even if the positive electrode potential is a high potential of 3 to 4V, the negative electrode is not destroyed and is stable, therefore, it can withstand excessive discharge. Further, since the negative electric capacity is smaller than the positive electrode during charging, the positive electrode potential is not changed, the negative potential falls, and charging completes. Since the negative electrode maintains a stable state at a potential of 0V, the over-charging permissible upper limit voltage of the voltage can be 1.5V higher than the flat voltage during charging, and reliability of withstand over-charging can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3269396

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-69922

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40
4/58

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-224883

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 浅香 えみ

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 近山 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

最終頁に続く

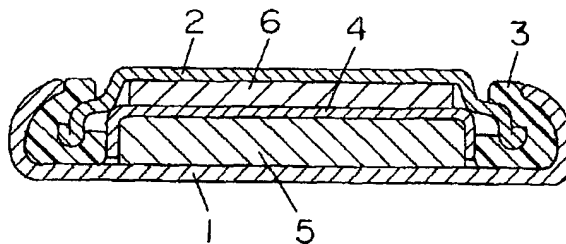
(54) 【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 スピネル型リチウムチタン酸化物を負極に用いた非水電解質リチウム二次電池において耐過放電、耐過充電特性を向上させる。

【解決手段】 負極の電気容量を正極の電気容量より小さくする。好ましくは負極にスピネル型リチウムチタン酸化物より電位が低く電気化学的に可逆な物質を添加する。さらには、電解液として溶媒にエチレンカーボネートおよび溶質に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有させると相乗的に効果が大きくなる。

1---正極ケース
2---封口板
3---ガスケット
4---セパレータ
5---正極
6---負極



【特許請求の範囲】

【請求項1】スピネル型リチウムチタン酸化物を主体とする負極とスピネル型リチウムチタン酸化物より高い電位を有する正極と有機電解液とから基本構成され、負極の有する電気容量が正極の有する充放電可能な領域の電気容量より小さくした非水電解質リチウム二次電池。

【請求項2】充電状態でスピネル型リチウムチタン酸化物より低い電位を有し、電気化学的に可逆性を有する物質を負極に添加したことを特徴とする請求項1記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項3】負極に添加する物質が、カーボン、黒鉛、 WO_2 、 Fe_2O_3 、 LiFe_2O_4 、 SiO_2 、 SnO の群から選ばれた少なくとも一種である請求項2記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項4】有機電解液の溶媒としてエチレンカーボネートを含有する請求項1、2、3記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項5】有機電解液の溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有する請求項1、2、3記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項6】有機電解液の溶媒としてエチレンカーボネート、溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を含有する請求項1、2、3記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項7】スピネル型リチウムチタン酸化物としてチタンイオン欠損型の $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ を用いる請求項1、2、3、4、5、6記載の非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムチタン酸化物を主体とする負極に用いた非水電解液リチウム二次電池の特性向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス分野における技術の急速な発展により、電子機器の小型化が進み、それら機器の電源として、小型軽量で高エネルギー密度を有する電池の需要が高まっている。そして、その電池として、負極にリチウムを用いるリチウム二次電池が注目を集め世界的に研究が行われている。しかしながら負極に金属リチウムを用いた場合、充放電の繰り返しにより、リチウムが微細化したり、リチウム負極表面にリチウムのデンドライトと呼ばれる樹枝状結晶が成長し、リチウム負極の形状が損なわれ、十分な充放電サイクル寿命が得られず、著しい場合にはリチウムのデンドライトがセパレータを貫通し、電池の内部ショートを引き起こす原因にもなっていた。

【0003】この解決の手段として負極にリチウム・アルミニウム合金、リチウムを吸蔵/放出可能な鉛系合金、各種のカーボン材料、リチウムをドーピングさせた五酸化ニオブ、アナターゼ形酸化チタン、二酸化タングステ

ン、酸化鉄などの遷移金属酸化物が検討されている。特に、リチウムのデンドライト析出の防止のためには、カーボンや遷移金属酸化物が優れており、これらを負極に採用することにより充放電サイクル寿命は飛躍的に向上させることができることがわかってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年移動用直流電源、メモリーバックアップ電源等としてリチウム二次電池が各種の機器に多様な形で用いられつつあるが、それらの要求性能を満足させるためには、単にエネルギー密度や充放電サイクル寿命のみならず、電池の高度な信頼性、特に耐過放電特性や耐過充電特性を充足させることが極めて重要な課題である。しかし、上記の負極と正極とを組合せただけでは必ずしも耐過放電特性や耐過充電特性を満足する電池を得ることはできない。本発明では負極として種々の金属化合物について検討を加えた結果、特開平6-275263号公報に開示されたスピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物が優れた充放電特性を有し、さらにこの物質を用いた負極が他の負極では容易に得られない広範囲な電位領域での優れた安定性を有することを見出し、この特性に着目して、電池システムとして必要な耐過放電特性や耐過充電特性を向上させることを目的としたものである。

【0005】

【問題を解決するための手段】本発明はスピネル型リチウムチタン酸化物を負極に用い、正極と組み合わせる電池を構成する場合において、負極の可逆性のある領域の電気容量を正極の可逆性のある領域の電気容量より小さくするものである。

【0006】従来から、正、負極に金属酸化物を用いるリチウム二次電池においてはどのように正負極電気容量のバランスをとっても耐過放電特性と耐過充電特性を同時に満足させることは非常に困難であった。それは正極も負極も通常の充放電電位の領域では安定に存在できるものは多くあるが、その電位領域から大きくはずれた過充電、過放電電位に亘る広範囲の電位領域で安定な結晶構造を維持できる物質がほとんど見つからなかったからである。本発明では、多くの金属酸化物中でも、スピネル型リチウムチタン酸化物は金属リチウムに対し、充放電の平坦電位（以下、「電位」は金属リチウムの電位を基準にした電位をいう）が1.5V付近にあるのに拘らず0Vから4Vに至るまで非常に広い電位領域に亘って結晶が破壊されず極めて安定に存在することを見出した。スピネル型リチウムチタン酸化物結晶への充放電中のリチウムイオンの挿入、脱離反応は結晶格子をほとんどゆがめることなしに行われるため、単に優れた充放電特性が得られるだけではなく、電位ストレスに対しても非常に強いものと考えられる。

【0007】本発明はこのスピネル型リチウムチタン酸化物の広範囲の電位領域に安定な特性に着目し、これを

有効に活用するため、正極の可逆性ある領域の電気容量より負極の電気容量を小さくしたものである。そうすると電池の放電末期にも正極の電位は大きく変化せず、可逆性のある領域に留まるので結晶が破壊されることはなく安定に保たれる。一方、負極の電位は正極の電位に近づくが、正極電位が3V或いは、4Vという高電位であっても、負極は本質的に破壊されず安定に存在するので過放電に対して強く耐えることができ、仮に完全放電に近い状態で長期間放電回路を閉路状態にして電池を放置しても性能が劣化することはない。さらに、充電時には負極の電気容量が正極の電気容量より小さいために、正極電位は大きく変化せず、負極電位が下降して充電が完了する。この際、負極は少なくとも0Vの電位まで安定な状態を維持できるので、電池の過充電が許容される上限電圧を充電時の平坦電圧より少なくとも1.5Vは高く設定でき、耐過充電の信頼性が飛躍的に向上する。

【0008】尚、本発明で用いた正極と負極の電気容量という語は、これらの正負極を用いた電池が電源として用いられる場合の標準的な条件に相当する周囲温度と充放電電流おける、各々の電極の可逆的に充放電可能な電気容量を意味している。従って、本発明では、負極の電気容量は電池の充放電可能な電気容量とほぼ等しく、正極の電気容量はこれらより大きいという関係になる。これらの電気容量は測定条件によって若干異なるので、下記の条件で測定した値により、本発明で定義する正負極の電気容量の値を決定するものとする。

【0009】A) 正極の電気容量

当該電池を構成する正極と対極（例えば金属リチウム）とを、当該電池に用いると同一組成の電解液中に浸漬し、常温（ $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ）において充放電を行う。まず、正極を $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で放出可能なリチウムの放出が終了するまで充電し、次いで、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で正極電位が2Vに降下するまで放電する。この時に計測された正極の放電電気容量値を正極の電気容量と云う。

B) 負極の電気容量

当該電池を構成する負極と対極（例えば金属リチウム）とを、当該電池に用いると同一組成の電解液中に浸漬し、常温（ $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ）において充放電を行う。まず、負極を $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で吸蔵可能なリチウムの吸蔵が終了するまで充電し、次いで、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で負極電位が2Vに上昇するまで放電する。この時に計測された正極の放電電気容量値を負極の電気容量と云う。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は上記の基本的な解決手段とその作用に加えて、これを発展させることにより、以下に述べるような各種の実施形態を採ることができる。

【0011】まず、スピネル型リチウムチタン酸化物よ

り卑な電位を有し、且つ電気化学的に可逆な物質をさらに負極に添加することにより、この耐過充電特性を強化することができる。例えば、導電剤として用いる炭素材料以外にリチウムを吸蔵/放出可能な電気化学的に可逆な黒鉛などの炭素材料を添加した場合、充電により、リチウムが吸蔵された黒鉛の電位はほぼ0Vの低電位を示すので電池の過充電を続けた場合、スピネル型リチウムチタン酸化物が充電される充電電圧より約1.5V高い充電電圧で黒鉛にリチウムが吸蔵され、その間の電気容量分だけ高電圧の平坦な充電電圧を示す。従って、あらかじめ充電上限電圧をその平坦な電圧以下に設定すればよいことになり、また、0V近辺の電位に至ったときでもその負極電位がしばらく保持されるので、電位がそれ以上変動する可能性が少なくなる。また、この0V近辺の平坦電位をシグナルとしてそれ以上の電圧をカットすれば過充電による弊害を阻止できる。添加する材料としては黒鉛以外に電気化学的に可逆性があり、リチウムを吸蔵された状態でスピネル型リチウムチタン酸化物より卑な電位を有する炭素材料、 WO_2 、 Fe_2O_3 、 LiFe_2O_4 、 SiO_2 、 SnO などを使用しても同様の効果が得られる。

【0012】一方、耐過放電特性や耐過充電特性を満足させるためには電解液の役割も大きい。過充電時には負極の電位が1.5V以下となり0V付近にまで到達する可能性があるため、負極上で電解液が分解する可能性もある。これを防止するために有機溶媒としてエチレンカーボネート（EC）を添加するものである。ECは電位が1V付近以下になったときカーボンと反応して電解液が分解する作用を防止する効果があるからである。また、誘電率も高いので充放電の可逆性もさらに向上させることができる。ただ、ECは常温では固体であるのでプロピレンカーボネートやブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、さらには1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）などの低粘度溶媒を混合するのがよい。さらに、このECを含有する有機溶媒に溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を溶かして用いると相乗効果として $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の高温中における充放電や、過充電に対する安定性が高まる。これは $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が LiPF_6 並みの高導電性を示しながら、高温時においてさえ3.5V以下の電位に対して極めて安定で、その上、ECとのマッチングが良好だからである。ただし、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は4V以上の電位では不安定なので、4V未満の電位を有する正極を用いた電池に用いることが好ましい。

【0013】本発明で用いるスピネル型リチウムチタン酸化物は一般式で $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ （ $-0.2 \leq x \leq 1/3$ ）と表されるものであり、代表的なものに $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ （L

$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$)があり、いずれも耐過充電、耐過放電特性は良好であるが、とりわけ欠損型チタンスピネルである $\text{Li}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ は最も優れており、本発明において最も実施効果が大きく、工業的には有効と思われる。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって説明する。

(実施例1) $\text{Li}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ を90wt%，導電剤としてカーボンブラックを5wt%，およびバインダーであるフッ素樹脂粉末を5wt%加え、これらを混練し、厚さ約0.5mm、直径18mmの大きさのペレットになるように成型した。そして、250℃で乾燥し、脱水処理し負極とした。電気容量は約40mAhである。

【0015】つぎに、二酸化マンガン1モルに対し水酸化リチウムを0.3モル混合し、400℃で熱処理して得られるリチウム含有二酸化マンガン Li_xMnO_y を90wt%，導電剤としてカーボンブラックを5wt%，バインダーであるフッ素樹脂粉末を5wt%加え、これらを混練し、直径12.0mmの大きさのペレットになるように成型した。そして、250℃で真空乾燥して脱水処理して正極とした。この正極は金属リチウムに対し約3Vの充放電電位を有するものである。そして、正極に対する負極の電気容量比を0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2となるように正極の厚みを調整した。ただし、比率を算出するための正極の電気容量は2Vの放電電位までの電気容量とし、負極の電気容量も同じく2Vの放電電位までの電気容量とした。これらの正負極を用いた電池の充電時の電池電圧は約1.5Vとなり、放電容量は正負極の電気容量比によって異なるが、約32～約40mAhの範囲にある。

【0016】この正、負極を用い、図1に示すコイン形のリチウム二次電池を構成した。図1において、1は正極端子を兼ねたケース、2は負極端子を兼ねた封口板、3はケースと封口板とを絶縁するポリプロピレン製ガスケット、4はポリプロピレン製不織布からなるセパレータ、5は正極である。6は負極であるが、電池の中で金属リチウムを圧着し、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵させたものであり電気容量にして約40mAhである。電解液はプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、1・2ジメトキシエタン(DME)の等容積混合媒体に LiPF_6 を1モル/l溶解させたものであり、正極、負極、セパレータに含浸させて用いた電池の大きさは外径が約23mm、高さは約3.0mmである。これらの電池には正負極電気容量比(0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2)の順にA, B, C, D, Eの記号を付した。

(実施例2) $\text{Li}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ を75wt%，純度99%以上の天然黒鉛を15%，導電剤としてカーボンブラックを5wt%バインダーであるフッ素樹脂粉末を5wt%加え、これらを混練し、 $\text{Li}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ の電

気容量が40mAhになるように、直径12.0mmの大きさのペレットに成型した。そして、250℃で乾燥し、脱水処理して負極とした。このとき用いた天然黒鉛がリチウムを可逆的に吸蔵放出できる電気容量は約5mAhであった。正極は実施例1と同様のリチウム含有二酸化マンガン Li_xMnO_y とし、 $\text{Li}_{1.45}\text{Ti}_{1.55}\text{O}_4$ と天然黒鉛との合計電気容量と正極の電気容量の比が、0.9:1となるようにした。その他の電池構成は(実施例1)とまったく同じとした。この電池にFの記号を付した。

(実施例3) 電解液に(実施例1)と同じ溶媒を用いるとともに溶質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , LiBF_4 を用いた。これらの電解液を用い実施例1のBと同じ構成で作成した電池にG, H, Iの記号を付した。

【0017】これらの電池の特性を評価するために、まず、(実施例1)の電池を用い3kΩの負荷で放電し、電圧が0V近辺に降下したあとも閉路状態を保つ方法で30日間の連続放電を行った。その後2.5Vで定電圧充電し、3kΩの負荷で1Vまで放電した。このとき得られた電気容量の結果を初期の電気容量に対する維持率として(表1)に示す。

【0018】

【表1】

電池 記号	3kΩ 30日 連続放電後 の容量維持率(%)	60℃2.8V30日過充電後 の容量維持率(%)
A	99	99
B	99	98
C	98	93
D	85	83
E	75	68

【0019】(表1)から明らかなように負極の電気容量が過剰なD, Eでは容量劣化があり、とくにEの劣化が大きい。この劣化の原因は放電末期に正極電位が0V近辺にまで大きく降下して正極特性が劣化したためである。Cの正負極電気容量が1:1の場合にはその影響が少ないためほとんど劣化しておらず、負極容量の小さいA, Bではまったく劣化を起こしていない。つぎに、2.8Vの印加電圧で60℃で30日間保持し、その後3kΩの負荷で1Vまで放電し、得られた電気容量の初期に対する維持率を(表2)に示す。

【0020】

【表2】

電池 記号	60℃3V30R過充電後の 容量維持率(%)
B	95
F	99

【0021】(表2)からあきらかなように負極容量の小さなA, Bはほとんど劣化していないが、正、負極の電気容量が等しいCでは劣化が認められ、D, Eでは著しく大きな劣化が認められた。この劣化の原因は充電時の正極電位の上昇により正極特性が劣化したためである。

【0022】つぎに、(実施例2)のFと(実施例1)のBを用い3Vの印加電圧で60℃で30日間保持し、3kΩの負荷で1Vまで放電した時の電気容量の初期容量に対する維持率を表2に示す。Bでは電気容量維持率が95%に対し、Fでは99%維持しており、過充電に対する安定性はより向上している。これは電気化学的に可逆性のある黒鉛の存在により活物質のリチウムイオンがより安定に保持されているためと考えられる。

【0023】つぎに、(実施例3)のG, H, Iと(実施例1)のBとを用い80℃で2.8Vで印加電圧で10日間保持し、3kΩの負荷で1Vまで放電した時の電気容量の初期の初期容量に対する維持率を(表3)に示す。

【0024】

【表3】

	80℃2.8V10R過充電後の 容量維持率(%)
B	85
G	99
H	65
I	70

【0025】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いたGでは約90%維持されているのに対し、 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 をB, H, Iでは用いた場合には相当に低下している。これは80℃という高温充電時に電解液

が分解し、電池に悪影響を及ぼしているためと考えられる。

【0026】本実施例においては正極の主成分として、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ をもちいたが前述の他のスピネル型リチウムチタン酸化物でも同様の効果が得られる。また、(実施例2)において天然黒鉛を負極に添加したが、同様の作用により人造黒鉛や膨脹黒鉛、難黒鉛化炭素、さらには WO_2 , Fe_2O_3 , LiFeS_2O_8 , SiO_2 , SnO など充電状態でスピネル型リチウムチタン酸化物の電位より低く、充放電の可逆性がある酸化物や化合物はすべて負極への添加物として本発明に効果的に適用できる。さらに、黒鉛を添加した場合、負極の電気容量を $\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ と黒鉛の合算容量を正極容量より小さくとったが、もちろん実施例1と同じように、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 単体の電気容量を正極容量より小さくとってもなら差し支えない。

【0027】さらに、正極としてリチウム含有マンガン複合酸化物を用いたが、用いる正極活物質によっては複数の放電電圧のプラトーを有し、充放電の可逆性を有していないプラトーが存在する場合がよくある。たとえば、結晶五酸化バナジウムなどは3段以上の放電プラトーを有しており2V付近以下まで放電すると可逆性がほとんど無くなってしまう。このような場合、可逆性のある2.5V付近領域、好ましくは3V付近領域でカットされるように負極の電気容量を制限すればよい。このように、正極の可逆性のある領域で電位が保持できるようにすればどのような正極活物質でも用いることができる。

【0028】

【発明の効果】以上のように本発明はスピネル型リチウムチタン酸化物を負極に用いた電池において、単に充放電特性のみならず、耐過放電や60～80℃の高温における耐過充電をも大きく向上させることができ、その工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

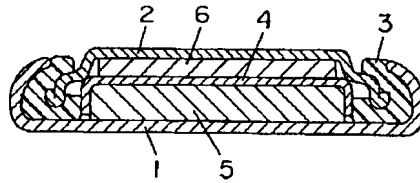
【図1】本発明の電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 ケース
- 2 封口板
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 負極

【図1】

- 1...正極ケース
- 2...封口板
- 3...ガスケット
- 4...セパレータ
- 5...正極
- 6...負極



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 陽子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内